






Thermally activatable adhesive foil and process of structural bonding

Patent number: EP1078965
Publication date: 2001-02-28
Inventor: PAHL ANDREAS DR (DE); DOMANSKI REINHOLD (DE)
Applicant: LOHMANN GMBH & CO KG (DE)
Classification:
- international: **C09J5/06; C09J7/00; C09J5/06; C09J7/00;** (IPC1-7):
C09J5/06; C09J7/00
- european: C09J5/06; C09J7/00
Application number: EP20000114467 20000706
Priority number(s): DE19991040340 19990825

Also published as:

 EP1078965 (A3)
 DE19940340 (A1)
 EP1078965 (B1)

Cited documents:

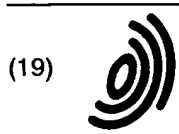
 US5593759
 FR2249148
 DE4427802

Report a data error here

Abstract of EP1078965

Production of structural adhesive for joints uses a film of construction adhesive coated on both sides with adhesive. Production of structural adhesive for joints comprises fixing the joint using a film of construction adhesive coated on both sides with adhesive and heating to cure. Independent claims are included for an adhesive film comprising a film of adhesive that in post-crosslinkable and non-adhesive and a construction adhesive prepared as above.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 078 965 A2**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
28.02.2001 Patentblatt 2001/09

(51) Int. Cl.⁷: **C09J 5/06**, C09J 7/00

(21) Anmeldenummer: **00114467.4**

(22) Anmeldetag: **06.07.2000**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **25.08.1999 DE 19940340**

(71) Anmelder: **Lohmann GmbH & Co. KG**
56567 Neuwied (DE)

(72) Erfinder:
• **Pahl, Andreas, Dr.**
56567 Neuwied (DE)
• **Domanski, Reinhold**
56566 Neuwied (DE)

(74) Vertreter:
Flaccus, Rolf-Dieter, Dr.
Patentanwalt
Bussardweg 10
50389 Wesseling (DE)

(54) **Thermoaktivierbare Haftklebefolie und Verfahren zur Herstellung struktureller
Klebverbindungen**

(57) Ein Verfahren zur Herstellung struktureller
Klebverbindungen von Fügeteilen, insbesondere mittels
Konstruktionsklebstoffen, wobei die zu verbindenden
Fügeteile während der Aushärtung des Klebstoffes in
vorgegebener Position gehalten werden ist dadurch
gekennzeichnet, daß zum Fügen eine Folie aus heißsie-
gelfähigem Konstruktionsklebstoff mit beidseitiger Haft-
klebstoffbeschichtung in die Klebfuge eingelegt wird,
und daß die Fügeteile durch Andrücken an die Haftkle-
befolie untereinander in einer vorgegebenen Position
fixiert werden und der Konstruktionsklebstoff durch
Wärmeeinwirkung zur Aushärtung gebracht wird.

EP 1 078 965 A2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine thermoaktivierbare Haftklebefolie und ein Verfahren zur Herstellung struktureller Klebungen.

5 **[0002]** Strukturelle Klebungen werden gemäß dem Stand der Technik üblicherweise durch Strukturklebstoffe wie Epoxidharze oder Cyanoacrylate realisiert. Nach der ASTM-Definition sind strukturelle Klebungen gekennzeichnet durch die Verwendung von Fügeteilen mit hoher innerer Festigkeit wie z.B. Metallen, Holz, Keramik und verstärkten Kunststoffen. Der Klebstoff soll dabei in der Lage sein, innerhalb der vorgeschriebenen Grenzen Spannungsverteilungen zwischen den Fügeteilen auszugleichen, ohne daß Spannungsrißbildung auftritt. Außerdem soll eine strukturelle
10 Klebung in der Lage sein, über einen längeren Zeitraum typischen Umwelteinflüssen zu widerstehen. Da hierfür geeignete Klebstoffe beispielsweise auch bei Montagearbeiten in der Automobil- und Bauindustrie Verwendung finden, werden sie vielfach als Konstruktionsklebstoffe bezeichnet (siehe G. Habenicht, "Kleben", Springer Verlag, 3. Auflage 1997, Seite 130). Den Stand der Technik auf dem Gebiet der Strukturklebstoffe gibt z.B. S. R. Hartshorn (ed.), "Structural Adhesives", Plenum Press, 1. Auflage 1986, wieder.

15 **[0003]** Nach dem Stand der Technik werden Strukturklebstoffe entweder in flüssiger Form oder als bei Raumtemperatur nicht klebrige Schmelzklebefolien auf die zu verbindenden Substrate aufgetragen. Hitzeaktivierbare Trägerfolien werden als Heißklebe- oder Hotmeltfolien bezeichnet. Sie bestehen aus einem Gemisch von Phenolharz und Nitrilkautschuk mit Dicken zwischen 30 und 300 µm. Besonders bevorzugt sind hitzeaktivierbare Trägerfolien mit Dicken zwischen 50 und 150 µm. Solche Folien lassen sich beispielsweise durch Beschichten aus Lösungen herstellen, indem man unter Verwendung einer geeigneten Auftragsvorrichtung auf einem silikonisierten Papier eine Schicht von vorgegebener Dicke aufträgt und das Lösungsmittel verdampft. Nitrilkautschukphenolharzmischungen können in Mischern, Knetern oder Extrudern aus kommerziell verfügbaren Rohstoffen hergestellt werden. Es sind aber auch beschichtungsfertige Mischungen in Lösung, üblicherweise in Butanon, kommerziell erhältlich.

20 **[0004]** Unter Phenolharzen werden Reaktionsprodukte aus Phenol und Formaldehyd verstanden. Über die Wahl des Phenolderivats und des molaren Verhältnisses von Phenol und Formaldehyd sind Eigenschaften dieser Phenolharze über einen weiten Bereich steuerbar. Unter Nitrilkautschuk, sogenannter NBR-Kautschuk, wird ein Copolymer aus Acrylnitril und Butadien verstanden. Auch hier ist das Eigenschaftsprofil über weite Bereiche steuerbar, insbesondere dann, wenn weitere Monomere wie beispielsweise Acrylsäure, sogenannte CTBN-Kautschuke, eingesetzt werden. Die verwendeten Gemische aus Phenolharz und Nitrilkautschuk erweichen zunächst bei Arbeitstemperaturen ab ca.
30 50°C, wobei sie klebrig werden, um schließlich bei höheren Temperaturen, etwa um 150 °C, zu einem duromeren Material mit kovalenten Vernetzungspunkten auszuhärten. Die Aushärtungsreaktion beruht auf einer Reaktion freier OH-Gruppen des Phenolharzes mit funktionellen Gruppen des Nitrilkautschuks. Den Stand der Technik dieser Chemie beschreibt S.R. Hartshorn (ed.), "Structural Adhesives", Plenum Press, 1. Auflage 1986, 2. Kapitel.

35 **[0005]** Das kanadische Patent 564192 sowie die DE 38 34 879 beschreiben Gemische aus Phenolharzen und Acrylnitrilbutadienkautschuken, die entweder aus Lösung auf Fügeflächen aufgetragen oder als Schmelzklebefolien verwendet werden. Als technisches Anwendungsgebiet werden Verfahren zum Kleben von Karosserie- bzw. Rumpfteilen im Kraftfahrzeug- bzw. Flugzeugbau erwähnt.

[0006] DE 44 27 802 beschreibt die Verwendung einer thermoaktivierbaren Klebefolie zur Herstellung von Datenträgern.

40 **[0007]** Nach DE 41 24 053 werden Klebefolien oder Klebstofflösungen zur Herstellung einer Haftverbindung zwischen wenigstens einem Bauteil und einem metallischen Substrat verwendet.

[0008] US 4,751,105 beschreibt die Verwendung derartiger Klebstoffe in Lösung oder als Folie zur Herstellung von gedruckten Schaltungen.

45 **[0009]** Schließlich beschreibt US 5,273,798 die Verwendung der genannten hitzeaktivierbaren Folien bei der Herstellung hochtemperaturbeständiger Etiketten.

[0010] Die bekannten Verfahren haben den Nachteil, daß während des Aushärtungsprozesses die zu verklebenden Teile in Lage gehalten und beispielsweise durch mechanische Verklammerungen, Nieten oder Nageln fixiert werden müssen. Bei automatisierten Prozessen geht damit zeitintensives Fixieren der Fügeteile seriell in die Taktzeit ein. Im Fall der Anwendung von Lösemittelklebstoffen muß zusätzlich das Problem der Lösemittelverdampfung und -emission gelöst werden.
50

[0011] Die noch nicht veröffentlichte DE 199 05 800.8 beschreibt einen Haft- und Strukturklebstoff, enthaltend ein Copolymer, das gleichzeitig als Klebharz und als Komponente zur thermischen Härtung verwendet wird. Obwohl die Kompatibilität des Klebharzes mit den zu verbindenden Fügeteilen eine gute Verklebung ermöglicht, werden mit derartigen Systemen keine Scherfestigkeiten erreicht, die im Bereich des strukturellen Klebens liegen.

55 Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren sowie einen Klebstoff gemäß Oberbegriff von Anspruch 1 anzugeben, welche das Erfordernis einer zuverlässigen Fixierung zu verbindender Fügeteile in vorgegebener Position während der Aushärtung des Strukturklebstoffs ohne mechanische Fixierungsmittel und Bedarf an zeitintensiven Maßnahmen ermöglicht sowie unkompliziert und annähernd kostenneutral durchführbar ist.

[0012] Zur Lösung dieser Aufgabe wird bei einem Verfahren der eingangs genannten Art mit der Erfindung vorgeschlagen, daß zum Fügen der zu verbindenden Füge­teile mittels einer Klebverbindung eine Folie aus heißsiegelfähigem Konstruktionsklebstoff mit beidseitiger Haftklebstoffbeschichtung in die Klebfuge eingelegt wird, und daß die Füge­teile durch Andrücken an die Haftklebefolie untereinander in einer vorgegebenen Position fixiert werden, und der Konstruktionsklebstoff durch Wärmeeinwirkung zur Aushärtung gebracht wird.

[0013] Ein wesentlicher Vorteil der zum Strukturkleben beanspruchten hitzeaktivierbaren Klebefolien besteht in ihrer haftklebenden Ausrüstung auf Basis Phenolharz/Nitrilkautschuk. Die im Zusammenwirken mit diesen Haftklebefolien verwendeten Haftklebstoffe sind temperaturstabil und/oder verfügen über ein Nachvernetzungspotential. Deshalb finden insbesondere Haftklebstoffe Verwendung, wie sie in der EP 0 881 271 beschrieben sind. Als Haftklebstoff wird eine Klebstoffart bezeichnet, die in trockenem, lösemittelfreiem Zustand bei Zimmertemperatur dauerhaft klebrig ist und bei direktem Kontakt auf einer Vielzahl verschiedener Oberflächen haftet, wobei durch Andrücken an die Oberfläche der zu verklebenden Füge­teile eine Benetzung herbeigeführt wird, die ausreichende Haftungskräfte ergibt. Der Stand der Technik auf dem Gebiet des Haftklebens wird z.B. von I. Benedek, L. J. Heymann, "Pressure-sensitive Adhesive Technology", Marcel Dekker, 1. Auflage 1997, beschrieben.

Der weitere Vorteil der beanspruchten hitzeaktivierbaren Haftklebefolie besteht darin, daß strukturelle Klebungen unter Verwendung erhöhter Temperatur und Druck in einem lösemittelfreien Verfahren hergestellt werden, wobei die Füge­teile aufgrund der haftklebenden Fixierung unmittelbar positioniert werden, was z.B. eine Automatisierung des Klebevorgangs erheblich erleichtert und kostengünstiger werden läßt.

[0014] Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind nach den Unteransprüchen vorgesehen. Entsprechend wird die heißsiegelfähige Folie aus einem Phenolharzgemisch hergestellt, worin als zweite Komponente Nitrilkautschuk, Epoxidharz oder ein Polyvinylacetat enthalten ist.

Die Dicke der haftklebenden Folie kann mit 30 bis 300 µm eingestellt werden. Weiterhin ist der wärmebeständige Haftklebstoff ausgewählt aus der Gruppe der Copolyacrylate, Kautschuke oder Polysiloxane. Mit Vorteil wird der wärmebeständige Haftklebstoff auf die ihn tragende heißsiegelfähige Folie beidseits flächig oder in Form von Mustern aufgetragen mit einem Auftragsgewicht von 1 bis 100 g/m², wobei zweckmäßig ein Haftklebstoff verwendet wird, der über ein Nachvernetzungspotential verfügt.

Schließlich ist ein mit wärmebeständigem Haftklebstoff beidseitig beschichteter heißsiegelfähiger Konstruktionsklebstoff dadurch gekennzeichnet, daß er nach dem in den Patentansprüchen gekennzeichneten Verfahren hergestellt ist.

[0015] Durch fachmännische Wahl der Haftkleber und eine flächige oder musterförmige Auftragung können Klebungen von Füge­teilen besonderen Anforderung optimal angepaßt werden. Überraschenderweise zeigt sich, daß durch eine flächige oder musterförmige Beschichtung der wärmebeständigen Haftkleber mit einem Auftragsgewicht von 1 bis 100 g/m², vorzugsweise 5 - 20 g/m², die hitzeaktivierbaren Eigenschaften wie z.B. das Nachvernetzungspotential der Folien nicht beeinträchtigt werden.

[0016] Die beanspruchte thermoaktivierbare Haftklebefolie ist durch den bei Raumtemperatur vorhandenen haftklebenden Charakter in der Lage, Füge­teile mit hoher Klebkraft durch leichtes Andrücken zu fixieren, um dann anschließend im geklebten Zustand durch Zufuhr thermischer Energie ein irreversibles Molekülnetzwerk aufzubauen, das sich durch hohe chemische und Temperaturbeständigkeit auszeichnet. Trotz der Möglichkeit der thermischen Nachhärtung sind diese hitzeaktivierbaren Klebebänder bei Raumtemperatur mindestens 6 Monate lagerfähig, ohne daß sich ihre Qualität verändert.

Vergleichsbeispiel V:

[0017] Pliobond 30, ein Phenolharz-Nitrilkautschukgemisch in Butanon, Feststoffgehalt 30 %, Handelsprodukt der Fa. Ashland Chemical, wird mit einer handelsüblichen Beschichtungsvorrichtung mit Auftragswerk und Trocknungskanal auf einem silikonisierten Papier mit einer Geschwindigkeit von 10 m/min beschichtet. Die Vorrichtung ist so eingestellt, daß eine trockene, nicht klebende Folie von 100 µm Schichtdicke erhalten wird.

Beispiel 1:

[0018] Pliobond 30, ein Phenolharz-Nitrilkautschukgemisch in Butanon, Feststoffgehalt 30 %, Handelsprodukt der Fa. Ashland Chemical, wird auf einer handelsüblichen Beschichtungsvorrichtung mit Auftragswerk und Trocknungskanal auf einem silikonisierten Papier mit einer Geschwindigkeit von 10m/min beschichtet.

Das Auftragswerk ist so eingestellt, daß eine hitzeaktivierbare, bei Raumtemperatur trockene und nicht klebrige Folie von 100 µm Schichtdicke resultiert.

Auf der gleichen Beschichtungsanlage wird anschließend eine Transferklebefolie von 20 µm Schichtdicke hergestellt, indem eine Haftklebstoff lösung von Feststoffgehalt 45 % mit 25 m/min auf silikonisiertes Papier beschichtet wird. Der Haftklebstoff hat Nachvernetzungspotential.

Anschließend wird die 20 µm Transferklebefolie auf beide Seiten der hitzeaktivierbaren Folie mit Hilfe eines Plattenka-

schierwerks aufgebracht.

Beispiel 2:

- 5 **[0019]** Die hitzeaktivierbare Folie aus Beispiel 1 wird beidseitig mit PSA 610, Polysiloxanhaftklebstoff der Fa. GE Bayer Silicones, im Transfervverfahren beidseitig mit je 20 µm Schichtdicke und einer abgestuft fluorsilikonisierten PET-Folie abgedeckt.

Beispiel 3:

- 10 **[0020]** Die hitzeaktivierbare Folie aus Beispiel 1 wird beidseitig mit Gelva 2465, einem Handelsprodukt der Fa. Monsanto, im Tansfervverfahren beschichtet. Die Viskosität des Acrylathftklebstoffs ist mit Hilfe eines geeigneten Thixotropiermittels so eingestellt, daß ein punktförmiger Auftrag mittels Gravurwalze auf silikonisiertes Papier ermöglicht wird (ca. 22500 Punkte/m²). Anschließend werden die Klebstoffpunkte im Transfervverfahren auf die hitzeaktivierbare
15 Folie übertragen.

Beispiel 4:

- 20 **[0021]** 100 Gewichtsteile Perbunan NT 3480, ein Nitrilkautschuk, Handelsprodukt der Fa. Bayer AG, 6 Gewichtsteile Zinkoxid, 3 Gewichtsteile Schwefel und 1,5 Gewichtsteile Benzothiazylidisulfid werden unter Rühren und Kneten in 332 Gewichtsteilen Methylethylketon gelöst. Anschließend wird eine Lösung von 50 Gewichtsteilen Erisysy (Resolharz, Handelsprodukt der Fa. CVC) in 78 Gewichtsteile Methylethylketon zugegeben und bis zur Homogenität gerührt. Aus diesem so erhaltenen Gemisch wird wie in Beispiel 1 eine 150 µm dicke nachvernetzbar Hotmeltfolie hergestellt. Diese Folie wird mit dem Klebstoff aus Beispiel 3 punktförmig, wie dort beschrieben, beschichtet.

Ergebnisse:

- 25 **[0022]** Die Klebkraft wurde nach DIN EN 1939 ermittelt. Die Zugscherfestigkeit einer überlappenden Metall-/Metallklebung wurde nach ISO 4587 bestimmt. Der Gelgehalt wurde durch 24stündige Extraktion des Klebstoffs in Toluol
30 ermittelt.

Beispiel	Klebkraft [N/25 mm]	Zugscherfestigkeit [N/312 mm ²]	Gelgehalt [%]
V	<1	a) 240 b)1805	a)19 b)84
1	21	a) 380 b)2110	a)24 b)89
2	15	a) 370 b)1910	a)18 b)75
3	20	a) 350 b)2180	a)20 b)81
4	22	a) 290 b)2100	a)23 b)77

Erläuterungen:

[0023]

- 55 a) geprüft im Originalzustand
b) geprüft nach Aushärtung 20 min/6bar/160 °C

[0024] Die Beispiele zeigen, daß man gemäß der Erfindung thermoaktivierbare Haftklebebänder erhält, die sich im Unterschied zum Vergleichsbeispiel durch gute Klebkraft bei Raumtemperatur auszeichnen, so daß ein ausreichendes Fixieren der Fügeteile durch leichtes Andrücken möglich ist. Im anschließenden Härtungsvorgang, etwa in einem Lackofen, kann somit auf ein Klammern oder Nieten der Fügepartner verzichtet werden. Die Taktzeiten im Produktionsprozeß werden somit verkürzt. Die Beispiele zeigen auch, daß die flächige oder musterförmige Beschichtung der Folien mit Haftklebstoff die hitzeaktivierbaren Eigenschaften, wie z.B. ein Nachvernetzungspotential, der Folien nicht beeinträchtigt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung struktureller Klebverbindungen von Fügeteilen, insbesondere mittels Konstruktionsklebstoffen, wobei die zu verbindenden Fügeteile während der Aushärtung des Klebstoffes in vorgegebener Position gehalten werden, dadurch gekennzeichnet, daß zum Fügen eine Folie aus heißsiegelfähigem Konstruktionsklebstoff mit beidseitiger Haftklebstoffbeschichtung in die Klebfuge eingelegt wird, und daß die Fügeteile durch Andrücken an die Haftklebefolie untereinander in einer vorgegebenen Position fixiert werden und der Konstruktionsklebstoff durch Wärmeeinwirkung zur Aushärtung gebracht wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die mit Haftklebstoff beschichtete Folie aus heißsiegelfähigem Klebstoff aus einem Phenolharzgemisch hergestellt wird, in welchem die zweite Komponente entweder ein Nitrilkautschuk, ein Epoxidharz oder ein Polyvinylacetat ist.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite Komponente bevorzugt Nitrilkautschuk ist.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke der haftklebend ausgerüsteten Folie auf 30 bis 300 µm, vorzugsweise 50 bis 100 µm, eingestellt wird.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der wärmebeständige Haftklebstoff ausgewählt ist aus der Gruppe der Copolyacrylate, Kautschuke oder Polysiloxane.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der wärmebeständige Haftklebstoff auf die ihn tragende heißsiegelfähige Klebstoffolie beidseitig flächig oder in Form von Mustern aufgetragen wird.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der wärmebeständige Haftklebstoff auf die ihn tragende Folie mit einem Auftraggewicht von 1 bis 100 g/m², vorzugsweise 5 bis 20 g/m², aufgetragen wird.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß ein Haftklebstoff zum Auftragen auf die Klebstoffolie verwendet wird, der über ein Nachvernetzungspotential verfügt.
9. Mit wärmebeständigem Haftklebstoff beidseitig beschichteter heißsiegelfähiger Konstruktionsklebstoff in Form einer Trägerfolie, dadurch gekennzeichnet, daß er nach dem Verfahren der Ansprüche 1 bis 8 hergestellt ist.
10. Thermoaktivierbare Haftklebefolie, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einer heißsiegelfähigen, nicht klebenden Folie, die nachvernetzbar ist, und einem wärmebeständigen Haftklebstoff aufgebaut ist.